

PARTIAL TRANSLATION of JP 60-41022-B

Published: September 13, 1985

(Claim 1)

1. A method for producing a cordierite ceramics comprising kneading, shaping, drying and firing a formulation having the fired product chemical composition of 45 - 55% of SiO_2 , 29 - 43% of Al_2O_3 and 10 - 18% of MgO , the remainder being impurities, characterized in that the material to be fired is fired at 1300°C or higher to form cordierite crystal, followed by rapidly cooling it from a temperature in a range of $1440 - 1250^\circ\text{C}$ to a temperature of 1100°C for a time period within 45 minutes at a cooling rate of $200^\circ\text{C}/\text{hour}$.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【物件名】

甲第10号証

甲第10号証

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B 2)

昭60-41022

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和60年(1985)9月13日

C 04 B 35/16

7412-4G

発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 コージェライト系セラミックスの製造法

⑯ 特 願 昭53-6537

⑰ 公 開 昭54-100409

⑱ 出 願 昭53(1978)1月24日

⑲ 昭54(1979)8月8日

⑳ 発 明 者 竹 原 敏 雄 各務原市緑苑南3丁目90番地

㉑ 出 願 人 日本碍子株式会社 名古屋市瑞穂区須田町2番56号

㉒ 代 理 人 弁理士 杉 村 曉 秀 外1名

㉓ 審 査 官 岡 田 万 里

㉔ 参 考 文 献 特開 昭51-124110 (J P, A)

【添付書類】

4  168

① 特許請求の範囲

1 焼成物の化学組成が重量で SiO_2 45~55%、 Al_2O_3 29~43%、 MgO 10~18%であり、その他の不純物を含めて合計が100%になるようにした調合物を混練、成形、乾燥、焼成してコージェライト系セラミックスを製造する方法において、被焼成物を1300℃以上に焼成してコージェライト結晶を生成させた後、引き続き1440℃以下1250℃を超える範囲の温度より1100℃までを45分間以内で、かつ200℃/時を超える冷却速度で急冷することを特徴とするコージェライト系セラミックスの製造法。

2 焼成物の化学組成が重量%で SiO_2 46~53%、 Al_2O_3 33~42%、 MgO 11~16%である特許請求の範囲第1項記載のコージェライト系セラミックスの製造法。

3 被焼成物の形状がハニカム状である特許請求の範囲第1項または第2項記載のコージェライト系セラミックスの製造法。

4 焼成物の化学組成が重量で SiO_2 45~55%、 Al_2O_3 29~43%、 MgO 10~18%であり、その他の不純物を含めて合計が100%になるようにした調合物を混練、成形、乾燥、焼成してコージェライト系セラミックスを製造する方法において、被焼成物を1300℃以上に焼成してコージェライト結晶を生成させた後、引続く通常の冷却速度で徐冷して得られた焼成物を急冷用焼成窯に移し再度1300℃以上に加熱して焼成物を1440℃以下1250℃を超

える範囲の温度より1100℃までを45分間以内で、かつ200℃/時を超える冷却速度で急冷することを特徴とするコージェライト系セラミックスの製造法。

5 5 焼成物の化学組成が重量%で、 SiO_2 46~53%、 Al_2O_3 33~42%、 MgO 11~16%である特許請求の範囲第4項記載のコージェライト系セラミックスの製造法。

6 被焼成物の形状がハニカム状である特許請求の範囲第4項または第5項記載のコージェライト系セラミックスの製造法。

発明の詳細な説明

本発明は耐熱衝撃性に優れたコージェライト系セラミックスの製造法に関するものである。

コージェライト系セラミックスは熱膨張係数が小さいため、耐熱衝撃性が優れていることから耐熱食器、電気絶縁用耐熱磁器、化学工業用耐熱磁器に使用されているが、近年はその優れた耐熱衝撃性を利用して自動車排気ガス浄化用触媒担体としてハニカム形状に成形して利用されている。

コージェライト系セラミックスの従来の製造法は、通常のタルク、粘土、アルミナ原料を用いてコージェライト組成になるよう配合、混練し、成形、乾燥したのち、窯炉にて1300~1440℃にて焼成し、この温度で数時間保持した後、50~150℃/時間で徐冷する製造法、すなわち1300~1440℃より1100℃までは1~7時間で徐冷する製造法であった。

(2)

特公 昭 60-41022

3

ところが、このようにして製造されたものの熱膨張係数は、40~900℃の平均熱膨張係数で $1.15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であつて比較的大きいため、急激な急熱急冷に耐え得ない欠点があつた。そのため、コージェライト系セラミックスで自動車の排気ガス浄化用ハニカムを製作する場合、小型にすると熱容量が小さくなり、自動車の始動時に急にハニカムを昇温させると亀裂を生ずるため、小型にすることが困難であつた。そのためやむを得ず大型のハニカムを用いているが、大型であると熱容量が大いいため急速にハニカム自体の温度を上昇させることができず、排気ガス中の有害成分の除去作用はハニカムの温度が高温のとき有効であることから、自動車エンジンの始動時には触媒が有効に作動せず、したがつて始動時に多量の有害物を排出し、公害を生じていた。

本発明の第1発明は、このような自動車の始動時における排気ガス公害を防止するためになされたものであつて、焼成物の化学組成が重量%で SiO_2 45~55%、 Al_2O_3 29~43%、 MgO 10~18%であり、その他の不純物を含めて合計が100%よりなるようにした調合物を混練、成形、乾燥してコージェライト系セラミックスを製造する方法において、被焼成物を1300℃以上に焼成してコージェライト結晶を生成させたのち、引き続き1440℃以下1250℃を超える範囲の温度により1100℃までを45分間以内で、かつ200℃/時を超える冷却速度で急冷する工程を含ませたコージェライト系セラミックスの製造法である。

また本発明の第2発明は、第1の発明の方法と同様にしてコージェライト結晶を生成させたのち、引続く通常の冷却速度で徐冷して得られた焼成物を急冷用焼成炉に移し1300℃に再度加熱して焼成物を1440℃以下1250℃を超える範囲の温度より1100℃までを45分間以内で、かつ200℃/時を超える冷却速度で急冷する工程を含ませたコージェライト系セラミックスの製造方法である。いずれの場合にも焼成物の化学組成は重量%で SiO_2 46~53%、 Al_2O_3 33~42%、 MgO 11~16%であるときはより好し結果を得ることができる。また、この製造法は被焼成物の形状がハニカム状であるときは、特に有効な結果が得られる。

本発明は、焼成物の化学組成を重量%で SiO_2 45~55%、 Al_2O_3 29~43%、 MgO 10~18%、

最適組成として SiO_2 46~53%、 Al_2O_3 33~42%、 MgO 11~16%となるよう滑石、仮焼滑石、マグネサイト、仮焼マグネサイト、ブルーサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム等のマグネシア源の少くとも1種と、水酸化アルミニウム、アルミナ、カオリン、化焼カオリンの何れか1種と、無定形シリカとの中から選ばれた原料を調合計算して混合し、この混合物に必要な助剤を加え、プラスチック状に変形可能なバッチとし、その可塑化したバッチを、例えばハニカム状のスリットを有する口金より押出し、ハニカム形状に成形し、乾燥する。ついで1300℃以上に焼成し、この焼成後に1440℃以下1250℃を超える範囲1100℃までを45分間以内で急冷する。この急冷工程の実施法は種々あるが、その2例を述べると下記の通りである。

第1例は乾燥物を予熱、焼成し、焼成後、直ちにひき続き1440℃より1250℃までの間の温度から1100℃までを45分間以内で冷却する。これにはローラーハースケルン等で焼成し、外気を送り込んで冷却することが望ましい。

第2例は通常の焼成法で焼成した製品を急冷のしやすい窯炉に移し、被焼成物自体の温度を1250℃を超え1440℃以下に再加熱し、この温度から1100℃までを45分間以内で急冷して、一度焼成した製品で所定の熱膨張係数が得られなかつたものを再焼成によつて熱膨張係数を調節する方法である。すなわち、本発明は冷却時間を短くすることにあるため、焼成炉は自ずと制限を受け、大量生産に支障をきたす場合があるが、このような場合でも大容量のトンネル窯、シャトル窯等の熱容量が大きく急冷の困難な大規模な焼成炉（一般に、大規模の焼成炉は温度制限を均一にすることは困難である）で従来実施されていた焼成条件で成形品を焼成しておき、所定の熱膨張が得られなかつたものを再焼成することにより所定の熱膨張品を得ることができ、従つてこの技術は不良品の再生に役立つこととなる。また、この場合に再焼成炉は、始めの焼成で成形品は寸法的に収縮しているため炉の容積は小さくてすむ。

これらの冷却における冷却速度は200℃/時を超えるものであるが、特に500℃/時間以上の冷却速度を採用する場合は、製品が熱的に破損する恐れがあるため、被加熱物であるハニカム内部の

(3)

特公 昭 60-41022

5

6

孔中にも空気を吹込み内外を均一に冷却することが好しく、また、これによりハニカム形状製品の熱膨張率を内外とも均一、かつ著しく低膨張化することが可能である。

本発明で用いるコーゼライト系セラミックスの化学組成および焼成温度は従来のものと変るところはないが、化学組成範囲を重量%で SiO_2 45~55%、 Al_2O_3 29~43%、 MgO 10~18%に限定したのは、この範囲を逸脱した場合は、コーゼライト結晶を多量に含有するセラミックハニカム体が得られず、したがって熱膨張係数の低いものを得ることができないからである。

1300℃以上で焼成する理由は、1300℃以上に加熱しないと充分な量のコーゼライト結晶が生成しないからである。焼成後の急冷開始温度を1250℃を超え1440℃以下としたのは、1250℃に達しない温度からでは急冷による熱膨張係数の低下の効果が認められず、1440℃を越えとガラス相の生成が多くなって熱膨張係数が大きくなるためである。また、焼成物が軟化変形するためでもある。急冷温度の下限を1100℃としたのは、生成したコーゼライト結晶は1100℃までさえ急冷すれば、それ以下の温度では急冷速度の影響は小さいからである。

1440℃以下1250℃を超える範囲の温度から1100℃まで急冷する時間を45分間以下としたのは、これ以上の時間を要したのでは、高温で生成したコーゼライト結晶が冷却中にムライトとスピネルに分解し、熱膨張係数を低くさせる効果が事実上認められなくなるためである。

つぎに、本発明においては、コーゼライト系セラミックスの原料組成を SiO_2 46~53%、 Al_2O_3 33~42%、 MgO 11~16%の範囲とすると、得られる製品が特に低膨張となり、本発明の急冷工程を経ることによって、40~900℃の平均熱膨張係数の製品ごとの平均値では $0.66 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ という極めて低膨張係数のものも得られる。例えば、自動車排気ガス浄化用の触媒担体ハニカム構造体に用い、それを小型にすることができ、このため、エンジン始動時に急速にハニカム自体の温度を上昇させることができ、エンジン始動直後に高い浄化機能が得られ、有害物の排出を防止することに役立つ。

実施例 1

重量%で焼成物の化学組成が SiO_2 51.2%、 Al_2O_3 34.0%、 MgO 13.6%その他の不純物が1.2%になるような調合計算を行ない、それに従ってタルク、ジョージアカオリン、アルミナおよび粘土を配合し、さらに澱粉糊を加えて混練し、ハニカム状に成形したのち乾燥し、1370℃で5時間焼成したのちこの温度から1100℃まで10分間で冷却した。この試験品について熱膨張係数の測定を行なったところ、40~900℃の平均熱膨張係数が $0.85 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ を得た。一方上記調合物を従来法によつて得たものの40~900℃の平均熱膨張係数は $1.15 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であつた。

実施例 2

実施例1により得られた成形乾燥器を夫々通常の焼成法により1200℃、1250℃、1300℃、1350℃および1400℃の温度で5時間焼成したのち、これら温度から1100℃まで所定時間で冷却した。得られた結果を第1図に示す。この図より、冷却に要した時間が45分間以下において熱膨張係数の低下が顕著となることが認められた。

実施例 3

実施例1により得られた成形乾燥器を通常の焼成法により1370℃で、2.5時間焼成したのち通常の焼成法の通り50℃/時間の冷却速度で除冷したところ、40~900℃の平均熱膨張係数が $1.16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であつた。これを別の急冷しやすい窯炉に移し、1300℃に4時間再加熱して、被加熱物自体の温度を1300℃とし、ついでこれを1100℃まで5分間冷却したところ、40~900℃の平均熱膨張係数が $0.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であつた。この物品は耐熱衝撃性が急冷する前の熱膨張係数 $1.16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ のものより格段に優れており、また機械的強度も急冷処理前と同調であり、急冷処理による脆化は認められなかつた。

本発明の製造法は、コーゼライト系セラミックスの化学組成および焼成条件に従来のものと変るところはないが、焼成後特定の温度より急冷することによって、低熱膨張係数であつて、かつ機械的強度の劣化することもない優秀な特性のセラミックスが得られるものである。そして本発明の製造法を、特に、ハニカム構造の自動車排気ガス浄化用触媒担体として用いると、熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性が優れたものが得られるため、ハニカムを小型化することができる。またハニカ

(4)

特公 昭 60-41022

7

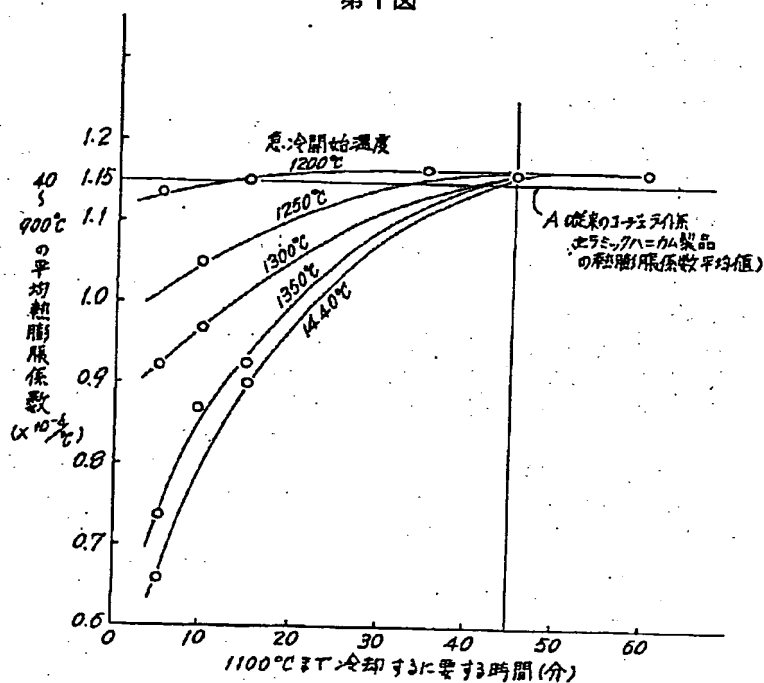
8

μ触媒ユニットを小型化できることによつて、自動車の始動時にハニカムの温度を速やかに上昇させることができ、自動車の始動時において従来発生していた多量の有害ガスを減少させることができ、公害防止に資するところが大きであつて、産業の発達に寄与するところが大きい。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の調合物を1300℃以上で焼成後、各種の急冷開始温度より1100℃まで急冷却した場合の被焼成物の40～900℃の平均熱膨張係数を示す曲線である。

第1図



【物件名】

参考資料 I

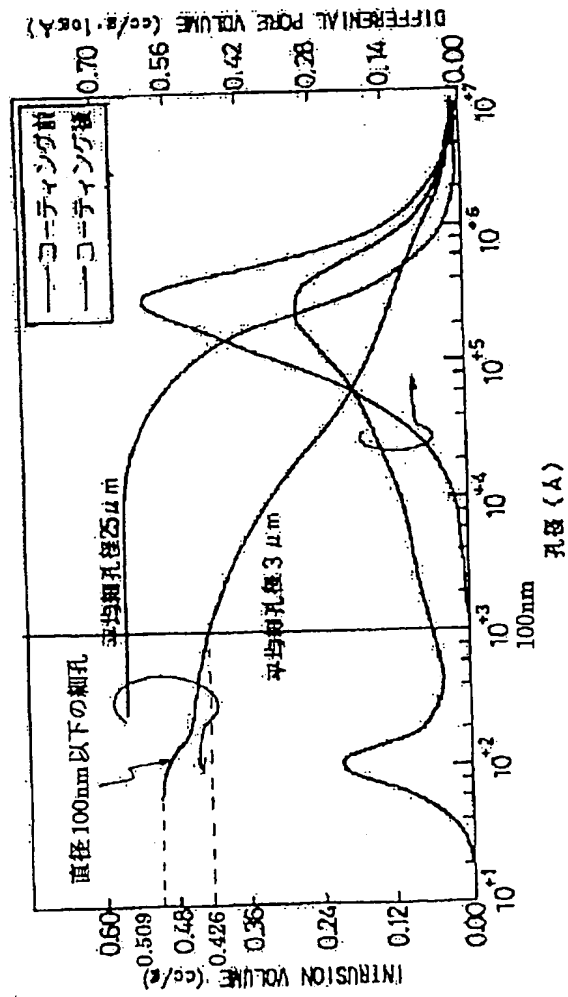
参考資料 I

特開平 9-158710

(7)

【図5】

例3



THIS PAGE BLANK (USPTO)